

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-15101

(P2001-15101A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 0 3
	4/58		5 H 0 1 4
	4/64		A 5 H 0 1 7
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-182175

(22)出願日 平成11年6月28日(1999.6.28)

(71)出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者 長谷川 正樹

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(74)代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

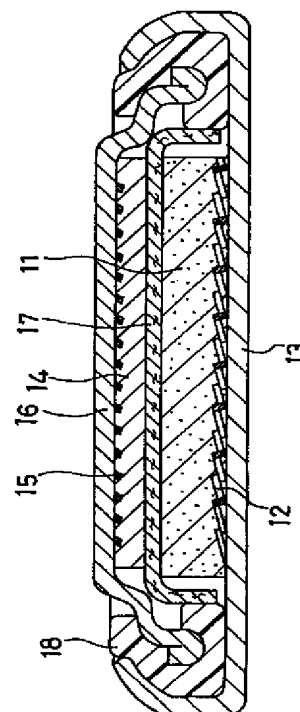
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池、その負極及び負極材料

(57)【要約】

【課題】 リチウム含有複合窒化物の粒子表面の電子伝導性を改善することにより、高容量、かつハイレート特性の優れた非水電解質二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウム含有複合窒化物粒子の表面の少なくとも一部分を導電性材料で被覆する。導電性材料には、炭素材料、金属材料または導電性セラミックスが用いられる。導電性材料による被覆割合は、リチウム含有複合窒化物粒子の全表面積の20～80%が好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の少なくとも一部分が導電性材料で被覆されたリチウム含有複合窒化物粒子からなる非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】 導電性材料が炭素材料、金属材料または導電性セラミックスである請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】 導電性材料が、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック及びケッチェンブラックからなる群より選ばれた少なくとも一種の炭素材料である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 導電性材料が、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属材料である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項5】 導電性材料が、4族、5族、6族元素の窒化物、ホウ化物およびケイ化物からなる群より選ばれた少なくとも一種の導電性セラミックスである請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項6】 リチウム含有複合窒化物粒子の全表面積の20%以上が導電性材料で被覆されている請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項7】 リチウム含有複合窒化物が一般式  $Li_{3-x-y}M_xN$  (式中MはCo、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ ) で表される請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項8】 前記負極材料が、リチウム含有複合窒化物粒子と導電性材料との混合物に、主に圧縮力および摩擦砕力よりなる機械的エネルギーを作用させて、前記リチウム含有複合窒化物粒子の表面に導電性材料を圧延し、被覆するメカノケミカル反応により得られた請求項1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の負極材料、および結着剤を備えた非水電解質二次電池用負極。

【請求項10】 さらに前記負極材料間に介在する導電剤を備えた請求項9記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項11】 導電剤が人造黒鉛、アセチレンブラック、および炭素繊維からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項10記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項12】 非水電解質、リチウムの吸蔵・放出が可能なる正極、および請求項8～11のいずれかに記載の負極を備えた非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極材料の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られるため、近年、移動体通信機器、携帯

電子機器の主電源として利用されている。そして、これら機器の小型高性能化にともない、リチウム二次電池のより一層の高性能化が求められ、盛んに研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極材料としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。一方、負極についても種々の材料が検討され、炭素材料やアルミニウム合金等が負極材料として、実用化されている。これらの負極材料の中で、炭素材料が最も高性能を示し、広く用いられている。しかし、この材料は、既に理論容量(約370mAh/g)に近い容量で使われており、さらに大幅な高エネルギー密度化をすることが困難な状況である。

【0003】そこで、今後のリチウム二次電池のより一層の高容量化を可能にする負極材料として、一般式  $Li_{3-x-y}M_xN$  (式中MはCo、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、 $x$ および $y$ は $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ の範囲で示される実数を示す。が挙げられる。このリチウム含有複合窒化物は、リチウムの挿入・脱離の反応電位がリチウムに対して平均で約0.8Vであり、なおかつ炭素材料を大きく上回る高容量を有しているところから、電池の高容量化が期待できる材料である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウム含有複合窒化物は、負極材料として用いる場合、集電性に課題を有している。従来のリチウム二次電池の負極材料である炭素材料は、良好な電子伝導性を有しているから、電極内部の個々の粒子の電極反応にともなう電子の授受が容易に行われ、反応の律速となることはない。これに対し、リチウム含有複合窒化物は、電子伝導性が劣るため(リチウム含有粉末成型体の伝導率は $10^{-3}S/cm$ 以下)、電子の授受が電極反応の律速となる場合がある。そのため、良好な電極特性を得るためには導電剤の添加が必要である(例えば、特開平10-302765号公報)。しかし、導電剤を添加するのみでは、充放電を繰り返すと負極材料粒子の膨張・収縮の影響で導電剤との接触が不十分となり、集電不良が原因となる容量劣化が起こる場合がある。また、導電剤と負極材料との接触性はハイレート特性において影響を大きく受ける。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水電解質二次電池用負極材料リチウム含有複合窒化物の粒子表面の少なくとも一部を導電性材料で被覆するものであり、これにより、単に混合するよりも粒子の集電性を向上させることができる。この負極材料を非水電解質二次電池に使用することで、高容量かつサイクル特性に優れた電池の提供をすることが可能となる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム含有複合窒化物の粒子表面の少なくとも一部を導電性材料で被覆したものを負極材料として用いるものである。リチウム含有複合窒化物は、一般式 $Li_{3-x-y}M_xN$ （式中MはCo、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、xおよびyは $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ の範囲で示される実数を示す。）で表されるものが好ましく用いられる。なお、 $x < 0.1$ では容量が極端に低下し、 $0.8 < x$ では単一相が得られない。また、 $2-x < y$ ではリチウム二次電池の負極としての電位が1.5V以上となり電池電圧が低下してしまうため、好ましくない。このリチウム含有複合窒化物は、前記一般式において $y=0$ の組成が化学量論組成であり、一般的な組成である。従って、以降、yは省略し $Li_{3-x}M_xN$ の形式で記述する。

【0007】通常、リチウム含有複合窒化物のような電子伝導性に乏しい材料を用いる場合、リチウムの吸蔵・放出時における負極材料と集電体との間の電子の移動は、極板中に添加した導電剤を介して行われる。しかし、導電剤を添加・混合するのみでは、負極材料と導電剤とは粒子同士の接触であり、ほぼ点接触となるため十分な接触面積を得ることができず、電子の移動がスムーズに行われない。さらに、充放電にともなう負極材料粒子の体積変化によって、導電剤との接触を保てずに離れてしまう粒子もあり、一層導電剤との接触面積が減少することになる。また、負極材料粒子自身が自らの体積変化に耐えられず、割れてしまうことによって微細化が起り、電気的に孤立してしまう粒子もある。

【0008】そこで、本発明は、リチウム含有複合窒化物粒子の表面を導電性材料で被覆することにより、導電剤粒子との間の電子の移動を容易にし、また、粒子が微細化した場合の電気的な孤立化を防いでサイクル特性への影響を低減させるのである。本発明に用いられる導電性材料は、電子伝導性が高ければ何でもよいが、特に炭素材料や金属材料が適している。例えば、炭素材料としては、黒鉛質炭素として天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、非晶質炭素としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類などがあげられる。この中でも、特に鱗片状の天然黒鉛または人造黒鉛、膨張黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。黒鉛質炭素としては、広角X線回折により算出される炭素層間距離 $d_{002}$ が $0.335\text{ nm}$ 以上 $0.339\text{ nm}$ 以下が電子伝導性に優れており好ましい。用いる黒鉛質炭素粒子のメジアン径は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0009】金属材料としては、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、鉄、白金、金、銀、パラジウム等などが

あげられる。この中でも、特にニッケル、コバルト、銅が好ましい。金属材料粒子のメジアン径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。さらには、メジアン径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粉を用いても良い。導電性セラミックスとしては、4族、5族、6族元素の窒化物、ホウ化物およびケイ化物等があげられる。その中でも、特に $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ は金属に匹敵する電子伝導性を有しており好ましい材料である。粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。さらには、メジアン径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粉を用いても良い。これらの導電性材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。さらに、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いても同様の効果が得られる。

【0010】本発明におけるリチウム含有複合窒化物粒子が導電性材料で被覆されている割合は、前記粒子の全表面積の20%以上であることが好ましい。20%以上被覆することにより本発明の被覆の効果が大きく得られるからである。導電性材料の被覆厚みは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上から $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ より薄いと、電子伝導性が低下し、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より厚いと、前記粒子へのリチウムイオン拡散性が低下するからである。

【0011】リチウム含有複合窒化物粒子への導電性材料の被覆方法としては、圧縮磨砕式微粉碎機を用い、前記粒子と導電性材料の間に主に圧縮力、磨砕力よりなる機械的エネルギーを作用させて、前記粒子表面に導電性材料を圧延、被覆するメカノケミカル反応が用いられる。このような手法の具体的な方法としては、ハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、シートコンポーザ法、メカノミル法、ボールミル法などが用いられる。その他の被覆方法として、CVD法による有機物の熱分解物被覆法、プラズマ法を用いた前記粒子表面への被覆層の形成法などによってもよい。特に、メカノケミカル反応を用いた場合には、圧縮力、磨砕力よりなる機械的エネルギーが作用し、摩擦熱などによって一時的に極めて高いエネルギー状態になった負極材料粒子表面へ導電性材料を被覆させるため、リチウム含有複合窒化物粒子と導電性材料の結合を極めて強固にすることができる。

【0012】以上のようにして導電性材料で被覆したリチウム含有複合窒化物に、結着剤および必要に応じて導電剤を加えて電極を作製し、これを負極として非水電解質二次電池を組み立てる。前記の導電剤とは、上記導電性材料で被覆したリチウム含有複合窒化物に混合する形態で使用するもので、電子伝導性材料であれば何でもよい。本発明の負極材料は、表面が導電性材料で被覆されているため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。導電剤としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャ

ンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などがあり、これらを単独またはこれらの混合物として負極に含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、リチウム含有複合窒化物に対して1〜50重量%が好ましく、特に1〜30重量%が好ましい。

【0013】本発明に用いられる結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンクロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンパーフルオロメチルビニルエーテルテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンアクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンメタクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンアクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体を挙げることができ、これらの材料を単独または混合物として用いることができる。これらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンアクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンメタクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンアクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体である。

【0014】本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面

を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたものの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1〜500μmのものが用いられる。

【0015】本発明の正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yMn_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}MyO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}MyO_4$  (MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBからなる群より選択される少なくとも一種の元素、 $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ ) があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。また、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活性物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、1〜30μmであることが好ましい。ただし、 $Li_xCoO_2$ に代表されるリチウム含有の化合物を正極材料とし、リチウム含有複合窒化物を負極材料として用いて電池を構成する場合、正極・負極のいずれかからあらかじめリチウムを脱離しておくための処理が必要である。

【0016】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1〜50重量%が好ましく、特に1〜30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2〜15重量%が特に好ましい。

【0017】本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエ

チレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフル  
 オロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テ  
 トラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエ  
 ーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロ  
 ピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフル  
 オロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチ  
 レン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ  
 化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロ  
 ピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレン  
 ークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリ  
 デンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチ  
 レン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチル  
 ビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エ  
 チレンーアクリル酸共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イ  
 オン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前  
 記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メ  
 チル共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体、エ  
 チレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の  
 ( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を  
 単独又は混合物として用いることができる。また、これら  
 の材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン、  
 ポリテトラフルオロエチレンである。

【0018】本発明に用いられる正極用集電体として  
 は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起  
 こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料  
 としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導  
 電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表  
 面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いら  
 れる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が  
 好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることも  
 できる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付け  
 てもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、  
 ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡  
 体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚み  
 は、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いら  
 れる。さらに、正・負極の電極合剤には、導電剤や結  
 着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強  
 剤、その他の各種添加剤を用いることができる。フィラ  
 ーは、構成された電池において、化学変化を起こさない  
 繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、  
 ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリ  
 マー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラー  
 の添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して $0 \sim$   
 $30$ 重量%が好ましい。本発明における負極板と正極板  
 の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面  
 が存在していることが好ましい。

【0019】本発明に用いられる非水電解質は、溶媒  
 と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される。  
 非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プ

ロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレ  
 ンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカ  
 ーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカ  
 ーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボ  
 ネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチ  
 ル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステ  
 ル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-  
 ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エト  
 キシメトキシエタン等の鎖状エーテル類、テトラヒドロ  
 フラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテ  
 ル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、  
 ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、  
 ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニ  
 トロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステ  
 ル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホ  
 ラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチルー2-イミ  
 ダゾリジノン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロ  
 ピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導  
 体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニ  
 ソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン  
 などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これ  
 らの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも  
 環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または  
 環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボ  
 ン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0020】これらの溶媒に溶解するリチウム塩として  
 は、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、  
 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}$   
 $1_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ  
 酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを  
 使用する電解液等に単独または二種以上を組み合わせ  
 て使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませるこ  
 とがより好ましい。

【0021】本発明における特に好ましい非水電解質  
 は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート  
 を少なくとも含み、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を含む電解  
 液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に  
 限定されないが、正極材料や負極材料の量、電池のサイ  
 ズによって必要量を用いることができる。支持電解質の  
 非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{mol/l}$ とすることがより好ましい。また、電解液の他  
 に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解  
 質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けら  
 れる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化  
 物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3$

$\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $\eta$ -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0022】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独または組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】《実施例1》各種導電性材料でリチウム含有複合窒化物の粒子の表面を被覆した場合と被覆しない

場合における電池特性を比較した。まず、リチウム含有複合窒化物粒子表面への導電性材料の被覆を、圧縮磨砕式微粉砕機を用いた手法であるメカノフュージョン法を用いて行った。ここに用いた圧縮磨砕式微粉砕機の概略構造を図1に、また、粉砕器内において各粒子間に作用する圧縮および摩擦の状態を模式的に図2にそれぞれに示す。この装置による被覆機構を簡単に説明すると、円筒形のケース1は固定軸3を中心として高速回転し、これにより発生する遠心力によってリチウム含有窒化物粒子(母粒子)と導電性材料粒子(子粒子)の混合物はケース1の内壁に押しつけられる。同時に、前記のケース1に押しつけられ混合物に、固定軸3に固定された作用片2の加圧力が作用する。こうして母粒子4と母粒子、および母粒子4と子粒子5のそれぞれの間に圧縮力および摩擦力が働く。これにより個々の母粒子表面が凹凸化し、さらに母粒子表面に子粒子が圧延、被覆される。また、かきとり片6によるケース内壁からの混合物のかきとりと攪拌混合により、効率よく母粒子表面への子粒子の被覆処理が行われる。この被覆処理を施した粒子断面の模式図を図3(a)に、その部分拡大図を図3(b)に示す。

【0025】こうして被覆処理法により、リチウム含有窒化物粒子の表面に導電性材料を被覆した試料を調製した。ここで、処理条件は、リチウム含有窒化物粒子 $180\text{g}$ 、導電性材料 $20\text{g}$ を投入し、回転速度を $1800\text{rpm}$ 、処理時間を $20$ 分間とした。また、ケース1の内壁と固定軸に固定された作用片2とが最も接近する距離は $3\text{mm}$ に設定した。また、導電性材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ニッケル粉末、コバルト粉末、銅粉末、 $\text{TiB}_2$ 粉末、および $\text{ZrB}_2$ 粉末を用いた。天然黒鉛を用いた場合を負極材料A、人造黒鉛の場合を負極材料B、アセチレンブラックの場合を負極材料C、ケッチェンブラックの場合を負極材料D、ニッケル粉末の場合を負極材料E、コバルト粉末の場合を負極材料F、銅粉末の場合を負極材料G、 $\text{TiB}_2$ 粉末の場合を負極材料H、 $\text{ZrB}_2$ 粉末の場合を負極材料Iとする。なお、被覆面積については、走査型電子顕微鏡(SEM)および電子式プローブによる精密分析(EPMA)等により、いずれの場合においても全表面積の約 $80\%$ であることが確認された。

【0026】次に、図4に示すコイン型試験セルを作製して、充放電容量等の電気化学的特性を評価した。試験極11は、導電性材料を被覆したリチウム含有複合窒化物粒子からなる負極材料粉末、導電剤としての人造黒鉛(KS6)及び結着剤としてのポリ4フッ化エチレンを所定の割合で混合した合剤をケース13内に設置した集電体12上に一体成型した。成型した試験極11は $80^\circ\text{C}$ で十分に減圧乾燥した。以上のようにして作製した試験極を用いてコイン電池を組み立てた。先ず、ケース1

## 11

3内に成型した試験極11上に、セパレータとしての多孔質ポリエチレンシート17を設置し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した溶液をケース内に注液した。対極としてのリチウム箔14を内面に設置した集電体15に圧着し、周縁部にガスケット18を装着した封口板16を上記のケース13に組み合わせた後、プレス封口機を用いかしめ封口してコイン型電池を作製した。なお、リチウム含有複合窒化物には $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の組成の材料を用い、試験極の組成は負極材料粉末と導電剤および結着剤の混合比率は重量比で100:20:5とした。また、試験極中のリチウム含有複合窒化物重量を25mgとなるように調整し、対極としてのリチウム箔は試験極の容\*

## 12

\*量に対して十分に過剰な量としてある。また、比較例として導電性材料を被覆しないリチウム含有複合窒化物を用いた場合について、上記の方法と同様にしてセルを作製した。

【0027】これらの試験セルについて、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>および2.0mA/cm<sup>2</sup>の定電流で、0Vから1.5Vの電圧範囲で充放電を行った。そして、0.5mA/cm<sup>2</sup>での初期放電容量、これを基準にしたときの50サイクル目の放電容量の維持率（サイクル特性）および2.0mA/cm<sup>2</sup>での放電容量の維持率（ハイレート特性）を比較した。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

負極材料	初期容量 (0.5mA/cm <sup>2</sup> )	ハイレート特性 (2.0mA/cm <sup>2</sup> 時容量維持率)	サイクル特性 (50サイクル目容量維持率)
A	17.0mAh	93%	96%
B	17.4mAh	96%	98%
C	17.3mAh	95%	98%
D	17.2mAh	93%	97%
E	16.9mAh	92%	96%
F	16.8mAh	92%	96%
G	16.9mAh	92%	96%
H	16.7mAh	91%	95%
I	16.6mAh	91%	95%
比較例	15.7mAh	81%	92%

【0029】いずれの導電性材料で被覆した場合も、導電性材料被覆を行わない比較例に対して初期容量、ハイレート特性およびサイクル特性のいずれにおいても向上しており、特にハイレート特性とサイクル特性において著しい特性改善が見られる。初期容量においても改善が見られるのは、導電性材料被覆によりリチウム含有複合窒化物粒子の集電が良くなり利用率が向上したためであると考えられる。

【0030】《実施例2》導電性材料に人造黒鉛を用い、リチウム含有複合窒化物粒子表面への被覆割合を変\*

※化させて電池特性を比較した。導電性材料の被覆方法、電極および評価セルの作製方法は実施例1と同様とした。ただし被覆割合は、メカノフュージョン法で被覆を行う際の条件を変えることによって調整した。被覆面積は全表面積の15%、20%、30%、50%、80%、および100%とした。表2にそれぞれのセルの特性を示す。

【0031】

【表2】

被覆面積 比率	初期容量 (0.5mA/cm <sup>2</sup> )	ハイレート特性 (2.0mA/cm <sup>2</sup> 時容量維持率)	サイクル特性 (50サイクル容量維持率)
0% (比較例)	15.7mAh	81%	92%
15%	16.1mAh	82%	92%
20%	17.1mAh	90%	95%
30%	17.2mAh	93%	97%
50%	17.3mAh	95%	98%
80%	17.4mAh	96%	98%
100%	17.2mAh	92%	98%

【0032】被覆面積の比率が15%のものでは、被覆しない比較例と比べて若干の特性向上は見られるものの不十分である。これに対して、被覆面積の比率が20%以上のものでは、大幅な特性改善が見られ、80%の場合に最も優れた特性が得られている。従って、リチウム含有複合窒化物の全表面積の20%以上を導電性材料により被覆することで十分な特性改善を得ることができる。ただし、ハイレート特性については、被覆面積比率が80%で最も効果が高く、100%での特性を上回っている。これは、被覆面積の比率が100%のものでは、電子の移動は容易に行われるが、イオンの移動については表面を覆っている黒鉛の特性が支配的になっているためではないかと考えられる。リチウム含有複合窒化物は、リチウムイオン伝導性の高い窒化リチウムをベースにした材料であり、リチウムイオン伝導性の高い材料である。ところが、粒子表面を100%導電性材料で被覆した場合、被覆材料のイオン伝導性が律速となってしまうことが考えられる。本実施例の場合、被覆材料に黒鉛材料を用いているが、黒鉛の層状結晶構造の配向により、黒鉛で被覆した部分のリチウムイオンの移動が遅いため、ハイレート特性が比較的悪いと考えられる。また、配向等の影響でリチウム含有複合窒化物粒子と電解液との間でのリチウムイオンの移動が若干阻害されることが考えられる。なお、本実施例ではコイン型電池を用いて試験したが、円筒型電池やポリマー電解質を用いた積層型電池での試験においても同様の結果が得られる。

【0033】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リチウム\*

\*含有複合窒化物を負極材料とする非水電解質二次電池の特性、特にハイレート特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における被覆処理に用いた圧縮摩砕式微粉砕機の概略構成を示す縦断面図である。

【図2】同圧縮摩砕式微粉砕機による圧縮および摩砕の状態を模式的に示す図である。

【図3】導電性材料の被覆処理を施した粒子を示すもので、(a)は断面模式図、(b)は要部の拡大模式図である。

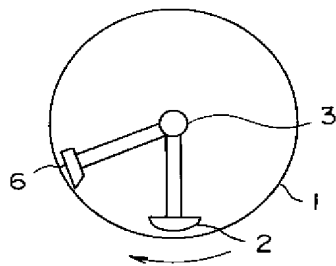
【図4】非水電解質二次電池用負極の評価に用いた試験セルの縦断面図である。

【符号の説明】

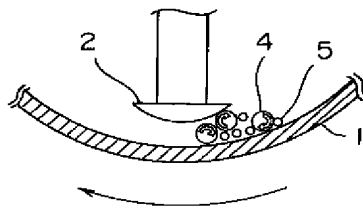
- 1 圧縮摩砕式微粉砕機のケース
- 2 作用片
- 3 固定軸
- 4 母粒子
- 5 子粒子
- 6 かきとり片
- 11 試験極
- 12、15 集電体
- 13 ケース
- 14 リチウム箔
- 16 封口板
- 17 セパレータ
- 18 ガスケット



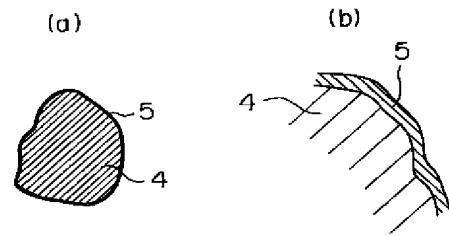
【図1】



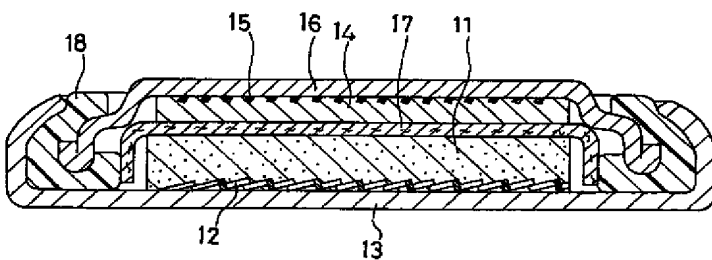
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 堤 修司  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 山浦 純一  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 新田 芳明  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 櫻井 庸司  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 正代 尊久  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 BA03 BA05 BB04  
BB11 BB14 BB15 BC01 BC02  
BC05 BD03 BD05  
5H014 AA02 BB05 BB08 CC01 EE01  
EE05 EE07 EE10 HH01 HH06  
5H017 AA03 AS02 CC01 CC05 CC25  
CC28 EE01 EE04 EE05 EE06  
EE07 HH01 HH04  
5H029 AJ02 AJ03 AK02 AK03 AK05  
AK16 AL01 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 BJ03 CJ00 CJ03  
CJ08 CJ22 DJ08 DJ16 EJ01  
EJ04 EJ08 HJ02 HJ07

PAT-NO: JP02001015101A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001015101 A  
TITLE: NONQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY, ITS  
NEGATIVE ELECTRODE, AND  
NEGATIVE ELECTRODE  
MATERIAL  
PUBN-DATE: January 19, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HASEGAWA, MASAKI	N/A
TSUTSUMI, SHUJI	N/A
YAMAURA, JUNICHI	N/A
NITTA, YOSHIAKI	N/A
SAKURAI, YOJI	N/A
MASASHIRO, TAKAHISA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO LTD	N/A
NIPPON TELEGRA & TELEPH CORP	N/A

APPL-NO: JP11182175  
APPL-DATE: June 28, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/02 , H01M004/58 ,  
H01M004/64 , H01M010/40

## ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the capacity of a battery and the cycle characteristic by coating, at least, a part of the surface of Li-containing composite nitride particles of a negative material with a conductive material.

**SOLUTION:** Li-containing composite nitride expressed by general formula  $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  is preferable. In the formula, M is one or more cut of Co, Ni, and Cu, and  $0.1 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 2-x$ . Preferably, the ratio of the composite nitride particles coated with a conductive material to the whole surface area of the particles is 20% or more. A carbon material, a metal material, and conductive ceramic in particular are suited for the conductive material. Natural graphite, artificial graphite, acetylene black, ketjen black, etc., are used for the carbon materials in particular. Ni, Co, Cu, etc., are used for the metal materials in particular. Among conductive ceramics used are the nitrides, borides, and silicides of group 4, 5, and 6 elements, and  $\text{TiB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$  are suitable thereto in particular.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO